

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

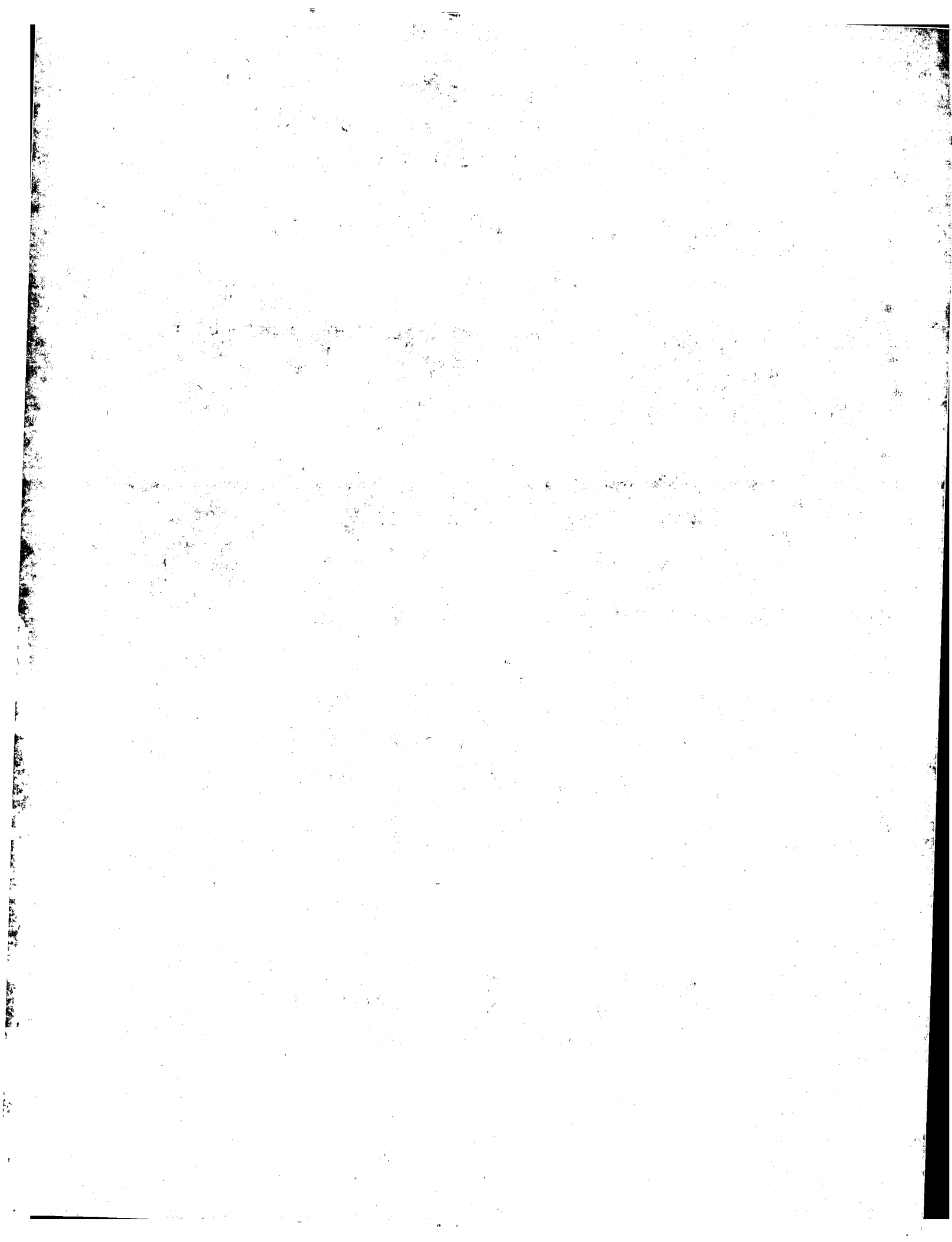
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(27)

**Readily water-soluble photosensitive e.g. for photolysis in water - based on ruthenium complex c
poly:ethoxy-di:pyridazine cpd. ligand**

Patent number: DE4217588
Publication date: 1993-12-02
Inventor: DUERR HEINZ PROF DR (DE); SCHWARZ RALPH (DE)
Applicant: DUERR HEINZ PROF DR (DE)
Classification:
- **international:** C07D237/14
- **european:** C07D237/14
Application number: DE19924217588 19920527
Priority number(s): DE19924217588 19920527

Abstract of DE4217588

Photosensitisers are based on Ru(II) complexes (I) contg. a complex cation of the formula $Ru(LaLbLc(2+; La, Lb \text{ and } Lc = \text{substd. d ligands of formula (II). New 6,6'-bis(omega-hydroxy-polyethoxy) -3,3'-dipyridazines and their symmetrical and asymmetrical ethers a of formula (II); } n \text{ and } m = 1-10; R1-2 = H, 1-20C \text{ alkyl or acyl, opt. with halogen substit(s)., or 6-22C aryl, aralkyl or aracyl, opt. with } t \text{ alkoxy substit(s).; each } R1 \text{ and/or } R2 \text{ of the ligands may form a bridge linking the ligands. The prepn. of (I), which includes the prepr claimed.}$

Pref., $R1 \text{ and/or } R2 = 2-20C \text{ alkyl, acyl, aryl or aracyl forming bridges between the substd. bipyridazine units. In particular, } R1 = \text{ben together = a benzene-1,3,5-tricarbonyl gp. (derived from trimesic acid); } n = 1; m = 2.$

USE/ADVANTAGE - (I) have excellent photophysical properties, esp. high photostability, high quantum yield and long lifetime in the The hydrophilic substituents impart excellent solubility in water, which is necessary for significant technical processes. They can be synt in excellent yields. Photosensitisers of this type are useful in light-induced electron transfer reactions, e.g., the photochemical forma from CO_2 and esp. photolysis of H_2O to H_2 and O_2 .



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 42 17 588 C 2

51 Int. Cl. 5:
C 07 D 237/14
G 03 C 1/52

21 Aktenzeichen: P 42 17 588.7-44
22 Anm Idetag: 27. 5. 92
43 Offenlegungstag: 2. 12. 93
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 7. 94

DE 42 17 588 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Dürr, Heinz, Prof. Dr., 66121 Saarbrücken, DE

74 Vertreter:

Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 60313 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 80803 München;
Gudel, D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 60313
Frankfurt; Bärz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 80803 München

72 Erfinder:

Dürr, Heinz, Prof. Dr., 66121 Saarbrücken, DE;
Schwarz, Ralph, 6631 Ens Dorf, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

Inorg. Chem. 28(1989), S. 2968-2975;
J.Am. Chem. Soc. 111(1989), S. 4662-4668;

54 Photosensibilisatoren hoher Stabilität und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 42 17 588 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Photosensibilisatoren auf Basis von Ru(II)-Komplexen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Photosensibilisatoren stellen Verbindungen dar, die nach verschiedenartigen Mechanismen elektromagnetische Strahlung absorbieren und dadurch einen energiereicheren photoangeregten Zustand erreichen können. Die aufgenommene Strahlungsenergie kann dann aus diesem angeregten Zustand auf andere Reaktionssysteme übertragen werden, wobei der Photosensibilisator selbst keine bleibenden Veränderungen erfährt. Unter bestimmten Umständen sind dadurch Elektronentransferreaktionen möglich, die unter Speicherung eines Teils der elektromagnetischen Strahlung zu wichtigen chemischen Grundstoffen führen. Derartige Vorgänge spielen in der Natur, beispielsweise bei der Photosynthese, also der Bildung von Kohlehydraten aus Kohlendioxid und Wasser, eine entscheidende Rolle. Bedeutsam für die Technik sind Reaktionen, bei denen die Energie des Sonnenlichts in chemische Energie umgewandelt wird, beispielsweise die photochemische Bildung von Methan aus Kohlendioxid, besonders aber die Photolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff.

Metallorganische Komplexe, insbesondere Rutheniumkomplexe, die sich wegen der Stabilität der Oxidationsstufen Ru^{2+} und Ru^{3+} besonders gut eignen, sind seit vielen Jahren als Sensibilisatoren für photochemisch induzierte Elektronentransferreaktionen bekannt. Grundlegendes Problem bei derartigen Reaktionen ist es, daß für derartige Zwecke verwendbare Komplexe optimale photophysikalische Parameter besitzen müssen. Ein guter Sensibilisator erfordert insbesondere eine hohe Photo- und Thermostabilität. Damit eine hinreichend große Anzahl von Reaktionszyklen ohne irreversible Veränderungen des Sensibilisators ablaufen kann, darf sich der Sensibilisator weder unter dem Einfluß von Licht (Photoanation) noch unter dem Einfluß von Wärme zersetzen. Weitere Voraussetzungen für einen brauchbaren Photosensibilisator sind eine intensive Absorption im interessierenden Spektralbereich des Sonnenlichts, eine möglichst hohe Quantenausbeute für die Besetzung des photoangeregten Zustandes sowie eine Lebensdauer des angeregten Zustandes, die ausreicht, um die gewünschten Elektronentransferreaktionen ablaufen zu lassen. Ferner müssen die Redoxpotentiale von Grund- und photoangeregtem Zustand zu Photoelektronentransferreaktionen geeignet sein, wobei das Photoverhalten der Sensibilisatoren reversibel sein muß. Für bestimmte Reaktionen, beispielsweise die photoinduzierte Spaltung von Wasser, müssen die Sensibilisatoren zusätzlich eine sehr gute Wasserlöslichkeit aufweisen.

Für eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung photoinduzierter Elektronentransferreaktionen ist es außerdem erforderlich, daß die Sensibilisatoren mit einem vertretbaren Aufwand in ausreichenden Mengen synthetisiert werden können.

Eine Vielzahl von Sensibilisatoren für Photoelektronentransferreaktionen wurden in der Literatur vorgeschlagen (Juris et al., Coord. Chem. Rev. 84, 85 (1988)). Diese Sensibilisatoren konnten die oben genannten Voraussetzungen, insbesondere das Problem der Photostabilität, jedoch bislang nicht ausreichend erfüllen.

Cherry et al. Inorg. Chem. 23, 983 (1984) beschreiben Bipyridinkomplexe des Rutheniums, deren angeregter Zustand aber lediglich eine kurze Lebensdauer besitzt und die nur eine geringe Quantenausbeute aufweisen. Über die Photostabilität dieser Komplexe liegen keine Angaben vor.

Auch bei den von Allen et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 2613 (1984) beschriebenen heteroleptischen Bipyridin-Bisdiazin-Komplexen ist die Quantenausbeute für eine technische Anwendung unzureichend. Die Photostabilität dieser Komplexe ist ebenfalls noch nicht zufriedenstellend.

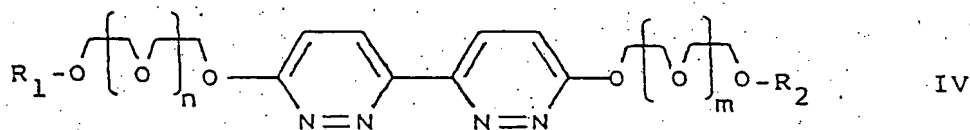
Die von Wacholtz et al., Inorg. Chem. 25, 227 (1986) offenbarten Bipyrimidinkomplexe zeigen zwar eine erhöhte Quantenausbeute, die Lebensdauer des angeregten Zustands erscheint jedoch ebenso wie die Photostabilität nach wie vor zu gering.

Auch bei den verschiedenen von Kawanishi et al., Inorg. Chem. 28, 2968 (1989) beschriebenen homoleptischen Ru-Bisdiazin-Komplexen ist die kurze Lebensdauer und die geringe Quantenausbeute von Nachteil. Ferner sind auch diese Komplexe noch keineswegs als photoinert anzusehen.

Barigelletti et al., J. Am. Chem. Soc. 111, 4662 (1989) beschreiben einen Ru(II)-Kryptanden, der zwar hohe Photostabilität und Quantenausbeute aufweist, dessen Lebensdauer im angeregten Zustand aber ebenfalls noch nicht befriedigend ist; da der Kryptand außerdem wasserunlöslich ist, kann er bei technisch bedeutsamen Photoelektronentransferreaktionen in wäßriger Lösung, beispielsweise der Photolyse von Wasser, nicht eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die genannten Nachteile zu vermeiden und Photosensibilisatoren zur Verfügung zu stellen, deren physikalische Parameter eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Nutzung erlauben.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch Photosensibilisatoren auf Basis von Ru(II)-Komplexen gelöst, die ein Komplex-Kation der allgemeinen Formel $Ru(L_a L_b L_c)^{2+}$ enthalten, worin L_a , L_b und L_c gleich oder verschieden sein können und substituierte Bipyridazin-Liganden der Formel



darstellen,

wobei n und m, die gleich oder verschieden sein können, eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 bedeuten, R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, eine Alkyl- oder Acyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffato-

men oder eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Benzyl-, Chlorbenzyl-, Methoxybenzyl- oder eine Benzoylgruppe bedeuten.

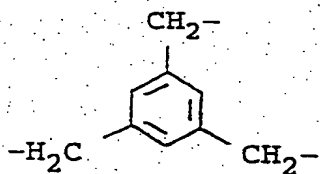
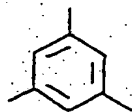
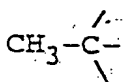
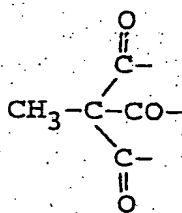
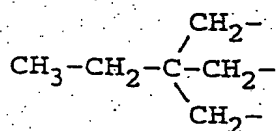
Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sensibilisatoren. Spezielle Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

Es wurde überraschend gefunden, daß Ru(II)-Komplexe mit Liganden auf der Basis von mit Ethylenglycoleinheiten substituierten Bipyridazinen ausgezeichnete photophysikalische Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Photostabilität, hohe Quantenausbeuten und eine lange Lebensdauer des angeregten Zustands, wobei diese Komplexe zusätzlich die für die in der Technik bedeutsamen Prozesse erforderliche Wasserlöslichkeit besitzen.

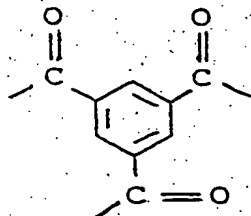
Die erfindungsgemäßen Komplexe können homoleptisch oder bis- oder trisheteroleptisch sein, d. h. gleiche oder verschiedene Liganden aufweisen. Als Sensibilisatoren bevorzugt werden homoleptische Komplexe.

Die Polyoxyethylen-Substituenten weisen jeweils zwischen 1 bis 5 $[-CH_2-O-CH_2-]$ -Einheiten auf. Das Bipyridazin kann symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert sein, wegen der einfacheren Herstellung wird eine symmetrische Substitution bevorzugt. Die Substituenten können sich an beliebigen Kohlenstoffatomen des Bipyridazins befinden, bevorzugt ist eine Substitution in 6,6'-Stellung.

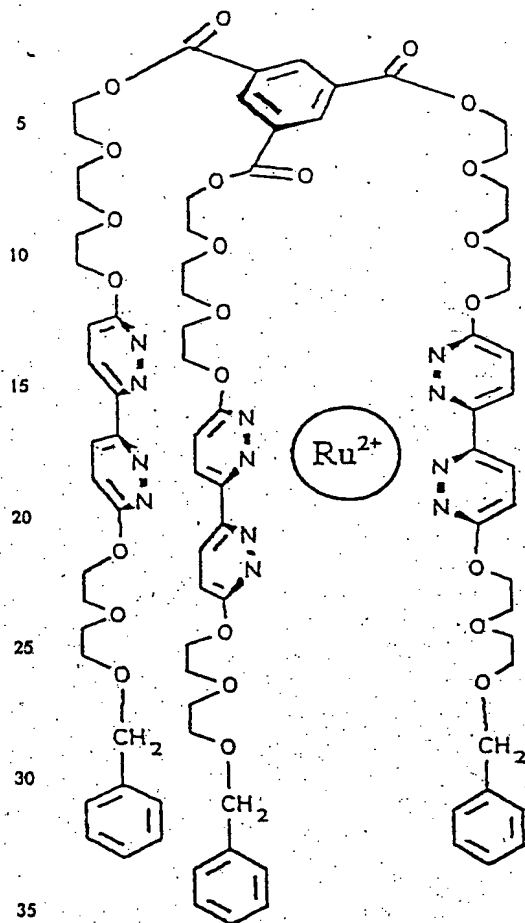
In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Sensibilisatoren bilden die jeweiligen Reste R_1 und/oder R_2 der Liganden L_a , L_b und L_c gemeinsam eine Brückenstruktur, die die polyoxyethylen-substituierten Bipyridazineinheiten miteinander verknüpft. Die Brückenstrukturen werden durch Alkyl-, Acyl-, Aryl- oder Aracylreste, mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gebildet. Geeignete Beispiele sind Brücken des Typs.



oder

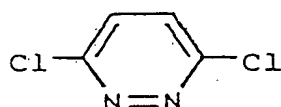


Ein besonders bevorzugter Komplex enthält ein Komplex-Kation der Formel

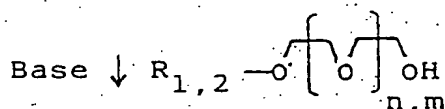


Als Gegenionen werden zweckmäßig die in der Komplexchemie üblichen ein- oder zweiwertigen Anionen verwendet. Bevorzugt werden Halogenide, insbesondere Cl^- oder F^- , oder Komplex-Ionen, wie PF_6^- , eingesetzt.

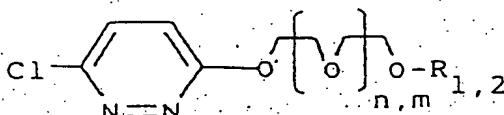
Sowohl die verbrückten als auch die unverbrückten substituierten Bipyridazin-Liganden sowie ihre entsprechenden Ru(II) -Komplexe können auf einfache Weise und in guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Darstellung erfindungsgemäß substituierten Bipyridazin-Liganden kann zweckmäßig nach folgendem Reaktionsschema erfolgen:



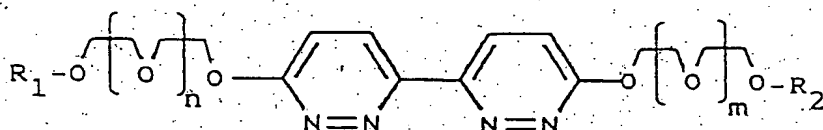
I



II



III



IV

wobei $R_{1,2}$ und n, m die Wahl zwischen R_1 und R_2 bzw. n und m bedeutet und n und m sowie R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben.

Die Umsetzung von I und II kann in Anwesenheit einer starken Base erfolgen, beispielsweise von Alkalihydriden, wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid, in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol. Die resultierenden Verbindungen III können in einer anschließenden Kupplungsreaktion, beispielsweise mit Nickel(O)-Katalysatoren wie Nickeltetrakis(triphenylphosphin), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$, in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, zu der Verbindung IV umgesetzt werden, wobei abhängig davon, ob die für die Kupplungsreaktion gewählten Verbindungen III gleich oder verschieden sind, symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Bipyridazine IV entstehen können.

Die Darstellung einseitig verbrückter Bipyridazin-Liganden kann anschließend beispielsweise ausgehend von einer Verbindung IV, in der einer der beiden Reste R_1 oder R_2 ein Wasserstoffatom bedeutet, während der andere Rest die obige Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff hat, in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit einem trifunktionellen brückenbildenden Molekül, insbesondere mit 1,3,5-Benzotricarbonsäurechlorid, erfolgen.

Die Komplexierung der verbrückten oder unverbrückten Bipyridazin-Liganden mit Ru^{2+} gelingt am besten mit einem $\text{Ru}(\text{DMSO})_4^{2+}$ -Komplex, insbesondere mit $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, der sich in bekannter Weise durch Umsetzung von RuCl_3 mit Dimethylsulfoxid (DMSO) erhalten läßt, in protischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, beispielsweise Ethanol, oder Lösungsmittelgemischen.

Da die Photoanregung der erfindungsgemäßen Sensibilisatoren im Spektralbereich des Sonnenlichts, beispielsweise bei Wellenlängen zwischen 360 und 480 nm, erfolgt, eignen sie sich ausgezeichnet zum Einsatz bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen.

Die im nachfolgenden aufgeführten Testergebnisse zeigen, daß bereits die unverbrückten Bipyridazine eine außergewöhnliche Photostabilität aufweisen, da selbst nach 5 h Bestrahlung keine Absorptionsänderung der $^3\text{MLCT}$ -Bande (MLCT = Metal to Ligand Charge Transfer) detektiert werden konnte. Die Stabilität wird durch eine Verbrückung der Bipyridazineinheiten noch erhöht. Zusätzlich weisen sämtliche Sensibilisatoren im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen hervorragende photophysikalische Parameter, wie Lebensdauer des angeregten Zustands und Lumineszenzquantenausbeute, auf. Die Sensibilisatoren besitzen ferner aufgrund ihrer hydrophilen Substituenten sogar noch bei einem hohen Substituierungsgrad eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit.

Der praktische Wert der erfindungsgemäßen Photosensibilisatoren wird ferner durch ein einfaches Syntheseverfahren, das ausgezeichnete Ausbeuten liefert, weiter erhöht.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A Vorprodukte

Beispiel 1

Synthese von 6-(2-Benzylloxy-(2-ethoxy-ethoxy))-3-chlorpyridazin (A)

Diethylenglycol und Benzylbromid wurden mit der gleichen molaren Menge Natriumhydrid bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reinigung des auf diese Weise erhaltenen 2-Hydroxy-(2-ethoxy-ethoxy)-phenyl-methans erfolgte destillativ im Ölvakuum bei 0,2 Torr und 105–115°C.

Das Reaktionsprodukt wurde mit äquimolaren Mengen an 3,6-Dichlorpyridazin und Natriumhydrid bei 80°C in absolutem Toluol zur Reaktion gebracht. Die Verbindung A wurde in einer Ausbeute von 35% als viskoses Öl erhalten.

Beispiel 2

Synthese von 6-(2-Hydroxy-(2-ethoxy-(2-ethoxy-ethoxy)))-3-chlorpyridazin (B)

3,6-Dichlorpyridazin und Triethylenglycol wurden mit der einfachen Menge Natriumhydrid umgesetzt. Die Reaktion erfolgte durch Erhitzen auf 80° in absolutem Toluol für 4 h. Das Produkt B wurde von dem als Nebenprodukt anfallenden beidseitig substituierten Triethylenglycol durch Säulenchromatographie an SiO₂/Ethylacetat getrennt. Die Ausbeute an B betrug 60% (Schmp. 41°C).

Beispiel 3

Synthese von 6-(2-Hydroxy-(2-ethoxy-(2-ethoxy-ethoxy)))-6'-(2-Benzylloxy-(2-ethoxy-ethoxy))-3,3'-bipyridazin (C)

Unter N₂-Atmosphäre werden nacheinander 2 Teile NiCl₂ und 1 Teil Triphenylphosphin in 20 Teilen Dimethylformamid (DMF) vorgelegt. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt und intensiv gerührt. Nach einer halben Stunde wird eine Lösung aus je einem Teil A und B in 5 Teilen DMF zugetropft. Die Lösung wird über Nacht unter diesen Bedingungen weitergeführt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit verdünntem Ammoniak versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das organische Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an SiO₂/CH₂Cl₂/MeOH (95 : 5/v : v) chromatographiert. Man erhält das gewünschte Produkt C in 20% Ausbeute (Schmp. 104°C).

Beispiel 4

Synthese eines verbrückten Bipyridazins,
Tris(6-(2-hydroxy-(2-ethoxy-(2-ethoxy-ethoxy)))-6'-(2-benzylloxy-(2-ethoxy-ethoxy))-3,3'-bipyridazin)benzol-1,3,5-tricarboxylat (D)

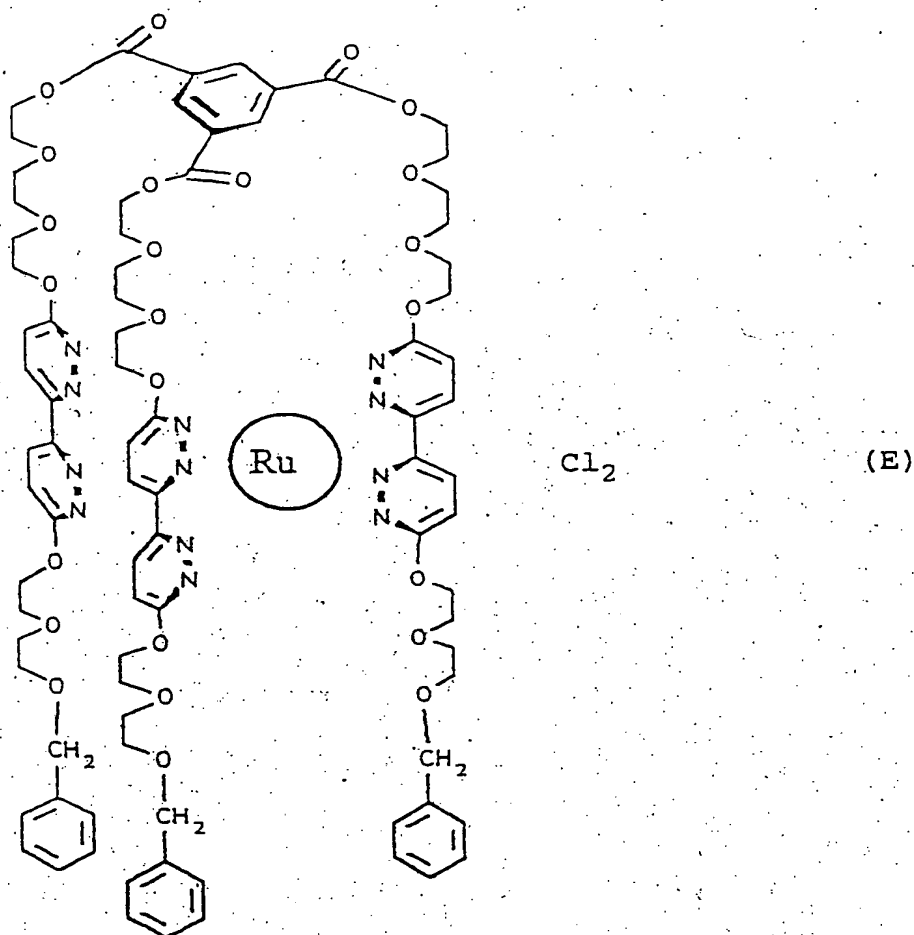
Drei Teile C werden in absolutem Toluol gelöst und die Mischung auf 50°C erhitzt. Danach werden ein Teil 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid und 0,5 Teile Pyridin zugegeben. Nach 10 h wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an SiO₂/CH₂Cl₂/MeOH (97 : 3/v : v) gereinigt. Man erhält 60% Ausbeute an Produkt D (Schmp. 143°C).

B Synthese der Komplexe

Beispiel 5

Synthese von
Tris(6-(2-hydroxy-(2-ethoxy-(2-ethoxy-ethoxy)))-6'-(2-benzylloxy-(2-ethoxy-ethoxy))-3,3'-bipyridazin)benzol-1,3,5-tricarboxylat-ruthenium-II-chlorid (E)

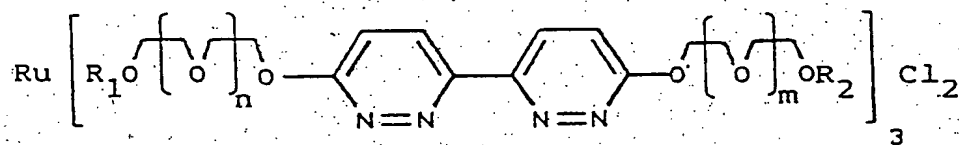
1 Teil D und 1 Teil Ru(DMSO)₄Cl₂ wurden in EtOH/H₂O (3 : 1/v : v) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Sephadex G-25 (Elutionsmittel MeOH) gereinigt. Der Ru(II)-Komplex E wurde als rotes Öl in einer Ausbeute von 20% erhalten.



Die massenspektrometrische Charakterisierung von Komplex E ergab ein Verhältnis m/z^+ 1759. Der Zersetzungspunkt dieses Komplexes liegt bei $> 300^\circ \text{C}$.

Beispiele 6 bis 9

Entsprechend den Beispielen 1–3 und 5 wurden die folgenden Ru(II)-Komplexe F–I hergestellt.



$n=m$

$R_1=R_2$

Komplex

1

H

F

2

H

G

3

H

H

1

$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

I

Die Charakterisierung der Komplexe F-I erfolgte durch ^1H -NMR-Spektren. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Komplex	$\text{H}^{4,4'}$	$\text{H}^{5,5'}$	H^{glycol}	H^{benzyl}
F	8,44 (d, $^3J=9,5$ Hz)	7,37	3,4-4,1 (mc)	-
G	8,46 (d, $^3J=9,5$ Hz)	7,48	3,4-4,1 (mc)	-
H	8,43 (d, $^3J=9,5$ Hz)	7,37	3,4-4,1 (mc)	-
I	8,33 (d, $^3J=9,5$ Hz)	7,25	3,4-4,1 (mc)	6,9-7,2 (mc)

^1H -NMR (D_2O /Dioxan) der Komplexe F-I (δ [ppm]); die Indices 4,4' bzw. 5,5' bezeichnen die Aromaten-Protonen der Bipyridazineinheit.

C Photophysikalische Eigenschaften

Beispiel 10

Die erfindungsgemäßen Komplexe E bis I wurden in einer 0,01 M TEBAC-Lösung in CH_2Cl_2 (TEBAC = Triethylbenzylammoniumchlorid) mit einer optischen Dichte O.D. von 0,8 vermessen. Eine Entgasung der Lösung erfolgte nicht. Die Bestrahlung erfolgte mit polychromatischem Licht ($\lambda > 400$ nm) mit einem Cut-off-Filter KV 410 und einem IR-Filter (12 cm-Wasserzelle).

Die Photostabilität, ausgedrückt durch die Photoanationsquantenausbeute Φ^P , gibt die Zahl zersetzter Moleküle, bezogen auf die vom System absorbierten Photonen an. Die Bestimmung erfolgte gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy = Bipyridin) als Standard. An diesem System wurden auch die eigenen Meßbedingungen überprüft; es stellten sich die literaturbekannten Meßwerte ein. Verfolgt wurde der Abbau der $^3\text{MLCT}$ -Bande (452 nm) und das Auftreten einer neuen Bande, hervorgerufen durch $\text{Ru}(\text{bpy})_2$. Das Auftreten dieser Photoreaktion wurde spektrophotometrisch im VIS-Bereich detektiert (Uvikon 860, Kontron).

Die Lumineszenzquantenausbeute Φ^F wurde ebenfalls gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ als Standard vermessen. Die Lumineszenzquantenausbeute wird definiert als die Zahl emittierter Photonen, bezogen auf die Zahl der vom System absorbierten Photonen.

Die Emissionsmaxima λ_{max} wurden in entgasten (mit Argon) Lösungen mit einem Fluoreszenzspektrophotometer F 3000, Hitachi Ltd., ermittelt.

Die Lebensdauer τ wurde mit einem Single-Photon-Counter FL-900, Edinburgh Instruments Ltd., ebenfalls in entgasten Lösungen, bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Komplex	Emission (a)			Photochemie ϕ^p (c)
	λ_{max} , nm	τ (b), ns	$\phi^r \times 10^2$ (c)	
Ru(bpy) $_3^{2+}$	618	800	4,2	$6,2 \times 10^{-2}$
F	631	2295	4,8	$< 10^{-5}$
G	630	2275	5,2	$< 10^{-5}$
H	627	2480	5,5	$< 10^{-5}$
I (b)	617	3246	8,0	$< 10^{-5}$
E	628	2768	5,8	$< 10^{-6}$

(a) in H₂O, wenn nicht anders angegeben, (b) in MeOH, (c) gegen Ru(bpy) $_3^{2+}$;

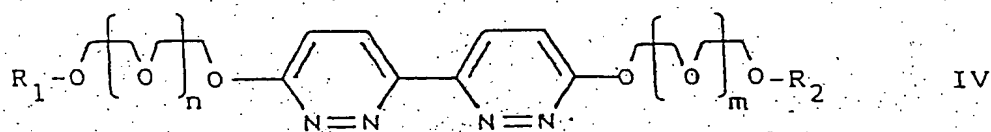
τ = Lebensdauer des angeregten Zustands

ϕ^r = Lumineszenzquantenausbeute

ϕ^p = Photoanationsquantenausbeute

Patentansprüche

1. Photosensibilisatoren auf Basis von Ru(II)-Komplexen, enthaltend ein Komplex-Kation der allgemeinen Formel Ru(L_a L_b L_c) $^{2+}$, worin L_a, L_b und L_c gleich oder verschieden sein können und substituierte Bipyridazin-Liganden der Formel



darstellen,

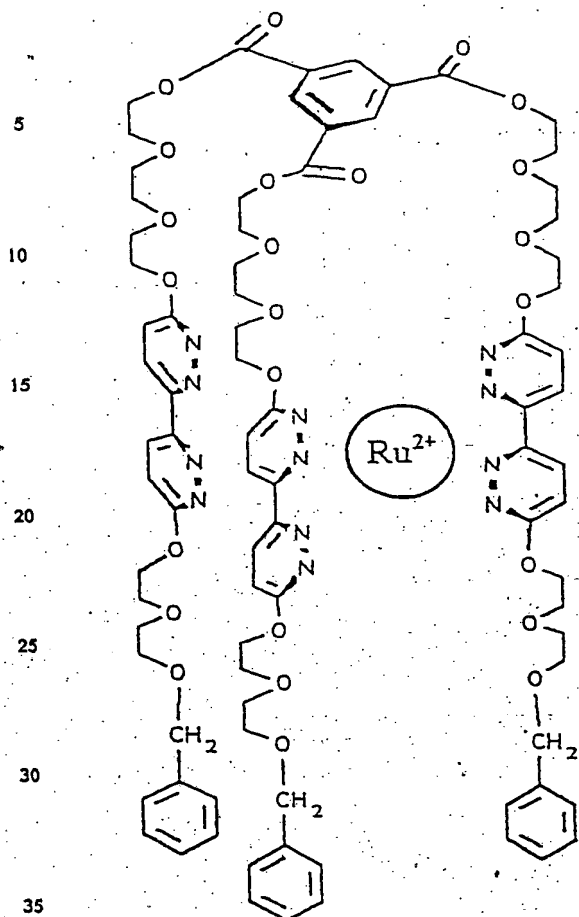
wobei n und m, die gleich oder verschieden sein können, eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 bedeuten,

a) R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, eine Alkyl- oder Acyl-Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Benzyl-, Chlorbenzyl-, Methoxybenzyl- oder eine Benzoylgruppe bedeuten

oder

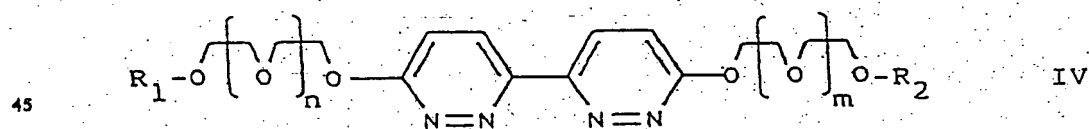
b) die jeweiligen Reste R₁ und/oder R₂ der Liganden L_a, L_b und L_c gemeinsam eine Brückenstruktur aus einem Alkyl-, Acyl-, Aryl- oder Aracylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bilden, der die die Liganden miteinander verknüpft sind.

2. Photosensibilisator, enthaltend ein Komplex-Kation der Formel.



3. Substituierte Bipyridazine der allgemeinen Formel

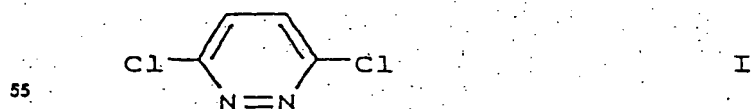
40



worin n, m, R₁ und R₂ die oben genannte Bedeutung haben.

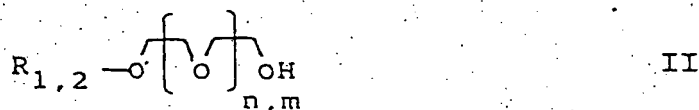
50

4. Verfahren zur Herstellung von Photosensibilisatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, worin man Dichlorpyridazine



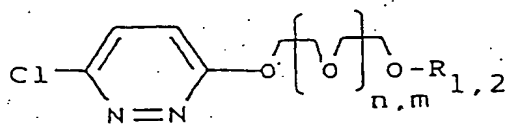
in bekannter Weise mit Alkoholen

60



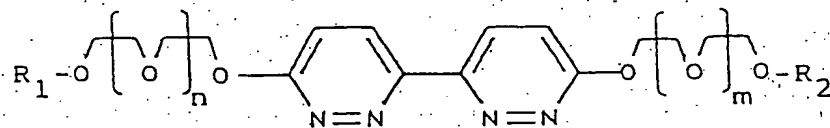
65

zu substituierten Pyridazinen



III

umsetzt, diese anschließend in einer Kupplungsreaktion mit einem Ni(O)-Katalysator zu substituierten Bipyridazinen



IV

reagieren läßt, gegebenenfalls Verbindungen IV, die gleich oder verschieden sein können, mit einem geeigneten brückenbildenden Molekül zur Reaktion bringt, und die auf diese Weise erhaltenen unverbrückten oder verbrückten substituierten Bipyridazine mit Ru^{2+} komplexiert, wobei $\text{R}_{1,2}$ und n, m die Wahl zwischen R_1 und R_2 bzw. n und m bedeutet und n und m sowie R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben.

- Leerseite -